

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/22005
H05B 33/14, 33/10		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Juli 1996 (18.07.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:	PCT/EP96/00113		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum:	12. Januar 1996 (12.01.96)		
(30) Prioritätsdaten:	195 00 912.6	13. Januar 1995 (13.01.95)	DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):	BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):	ETZBACH, Karl-Heinz [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse 46, D-67227 Frankenthal (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Karistrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). PAULUS, Wolfgang [DE/DE]; Theodor-Heuss-Strasse 35, D-67256 Weisenheim (DE). SCHMIDT, Hans-Werner [DE/DE]; Neisse-Weg 4, D-95445 Bayreuth (DE).		
(74) Gemeinsamer Vertreter:	BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		
<b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			

(54) Title: ELECTROLUMINESCENT ARRANGEMENT

(54) Bezeichnung: ELEKTROLUMINESZIERENDE ANORDNUNG

(57) Abstract

An electroluminescent arrangement comprising one or more organic layers, at least one of which is obtained by thermal or radiation induced cross-linking and each of which has at least one charge-transporting compound which may bear cross-linkable groups, in which one of the layer consists completely or partially of a cross-linkable fluorescing compound emitting fluorescent light in the wavelength range from 400 to 800 nm.

(57) Zusammenfassung

Elektrolumineszierende Anordnung, enthaltend eine oder mehrere organische Schichten, von denen mindestens eine durch thermische oder strahlungsinduzierte Vernetzung erhalten wird, und die pro Schicht mindestens eine ladungstransportierende Verbindung, welche vernetzbare Gruppen tragen kann, enthalt, wobei eine der Schichten ganz oder teilweise aus einer vernetzbaren fluoreszierenden Verbindung aufgebaut wird, die Fluoreszenzlicht im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm abstrahlt.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonien	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Elektr lumineszi rende Anordnung****Beschreibung****5**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine elektrolumineszierende Anordnung, enthaltend eine oder mehrere organische Schichten, von denen mindestens eine durch thermische oder strahlungsinduzierte Vernetzung erhalten wird und die pro Schicht mindestens eine ladungstransportierende Verbindung, welche vernetzbare Gruppen tragen kann, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Schichten ganz oder teilweise aus einer vernetzbaren fluoreszierenden Verbindung aufgebaut wird und daß die Verbindung Fluoreszenzlicht im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm abstrahlt. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung solcher elektrolumineszierender Anordnungen.

Eine elektrolumineszierende (EL) Anordnung ist dadurch charakterisiert, daß sie unter Anlegung einer elektrischen Spannung unter Stromfluß Licht aussendet. Derartige Anordnungen sind unter der Bezeichnung "Leuchtdioden" (LEDs = light emitting diodes) seit langem in der Technik bekannt. Die Emission von Licht kommt dadurch zustande, daß positive Ladungen ("Löcher") und negative Ladungen (Elektronen) unter Aussendung von Licht kombinieren.

**25**

Die in der Technik gebräuchlichen LEDs bestehen alle zum überwiegenden Teil aus anorganischen Halbleitermaterialien. Seit einigen Jahren sind jedoch EL-Anordnungen bekannt, deren wesentliche Bestandteile organische Materialien sind.

**30**

Diese organischen EL-Anordnungen enthalten in der Regel eine oder mehrere Schichten aus organischen Ladungstransportverbindungen. Der prinzipielle Aufbau ist in der Figur dargestellt. Die Zahlen 1 bis 10 bedeuten dabei:

**35**

- 1 Träger, Substrat
- 2 Basiselektrode
- 3 Löcher-injizierende Schicht
- 4 Löcher-transportierende Schicht
- 40 5 Emitter-Schicht
- 6 Elektronen-transportierende Schicht
- 7 Elektronen-injizierende Schicht
- 8 Topelektrode
- 9 Kontakte
- 45 10 Umhüllung, Verkapselung

Dieser Aufbau stellt den allgemeinsten Fall dar und kann vereinfacht werden, indem einzelne Schichten weggelassen werden, so daß eine Schicht mehrere Aufgaben übernimmt. Im einfachsten Fall besteht eine EL-Anordnung aus zwei Elektroden, zwischen denen sich 5 eine organische Schicht befindet, die alle Funktionen - inklusive der Emission von Licht - erfüllt. Derartige Systeme sind z.B. in der Anmeldung WO 9013148 auf der Basis von Poly-[p-phenylenvinyliden] beschrieben.

- 10 In der Literatur wird eine Vielzahl von organischen Verbindungen beschrieben, die Ladungen (Löcher und/oder Elektronen) transportieren. Verwendet werden überwiegend niedermolekulare Substanzen, die z.B. im Hochvakuum aufgedampft werden. Einen guten Überblick über die Substanzklassen und ihre Verwendung geben z.B. die Ver-  
15 öffentlichungen EP-A-387715, US-A-4539507, 4720432 und 4769292. Im Prinzip kann man z.B. alle Substanzen verwenden, die als Photoleiter aus der Elektrophotographie bekannt sind.

Allen diesen EL-Anordnungen, welche auf niedermolekularen 20 Verbindungen basieren, ist gemeinsam, daß sie keine ausreichende Betriebs-Lebensdauer haben. Während des Betriebs werden die organischen Leuchtdioden sehr heiß (> 100°C), und dies führt zu einer Veränderung der Schichten bis hin zu ihrer Zerstörung, so daß dann eine Leistungsminderung oder volliger Verlust der Funktion 25 eintritt.

Diese Probleme sollten bei der Verwendung von Polymeren in EL-Anordnungen weniger stark ausgeprägt auftreten. Schichten, die Polymere enthalten, sind jedoch nur wenige beschrieben. So wird 30 z.B. eine EL-Anordnung in der japanischen Offenlegungsschrift JP 4028197 geschildert, welche Polyvinylcarbazol als Bestandteil der Emitterschicht enthält. Das Aufbringen von löslichen Polymeren, wie Polyvinylcarbazol, geschieht mittels Gießen oder Aufschleudern (spin-coating) verdünnter Lösungen. Nachteilig bei 35 diesem Verfahren ist, daß mehrere Schichten auf diese Art nicht aufgebracht werden können, da das Lösungsmittel für die zweite Schicht die erste Schicht anlöst oder zumindest anquillt. Dies führt dann zu einer Vermischung der beiden Schichten an der Grenzfläche und damit zu einer Verringerung der Effizienz. Diese 40 Probleme werden in US-A 4 539 507 ausführlich beschrieben.

Außerdem ist zu beachten, daß die thermische Stabilität von Polymerschichten nicht nur chemisch (Zersetzung), sondern auch physikalisch durch ihre Glas- oder Schmelztemperatur begrenzt 45 ist.

Weitere Beispiele für den Einsatz von Polymeren in EL-Anordnungen sind Poly[p-phenylenvinyl] (PPV) und Polyimide. Die Verwendung von PPV in EL-Anordnungen wird in den Dokumenten EP-A-443861, WO-A-9013148, 9203490 und 9203491 beschrieben. Als Vorteil kann 5 die hohe thermische Stabilität des PPV angeführt werden, welches außerdem unlöslich ist.

Polyimid-Schichten werden durch Aufdampfen entsprechender Comonomerer im Hochvakuum und anschließende thermische Bildung des 10 Polyimids erhalten (siehe EP-A-449125). Diese Polymeren sind ebenfalls unlöslich.

Für Anwendungen im EL-Bereich (insbesondere Anzeigeelemente, Displays) gilt diese Unlöslichkeit wegen der dadurch nicht mehr 15 möglichen Photostrukturierbarkeit als Nachteil. Außerdem beschränkt die zur Herstellung der Polymeren erforderliche thermische Behandlung der Schichtträger die Auswahl auf hochtemperaturstabile Substrate, z.B. Glas.

20 Aufgabe der Erfindung war es daher die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden.

Demgemäß wurden die eingangs definierten elektrolumineszierenden Anordnungen gefunden.

25 Der Aufbau dieser EL-Anordnungen entspricht prinzipiell dem in der Figur gezeigten Schema, wobei, wie schon angegeben, die Zahl der organischen Schichten vermindert werden kann, wenn einzelne Schichten mehrere Funktionen übernehmen.

30 Diese Kombination mehrerer Funktionen in einer Schicht betrifft vor allem die Schichten 3 bis 7. Bei dem Aufbau der EL-Anordnung kann z.B. auf die Elektronenleiterschicht und die elektronen-injizierende Schicht verzichtet werden. Die EL-Anordnung würde dann 35 z.B. neben den Elektroden und dem Substrat aus den Schichten 3 bis 5 bestehen.

Die Schichten weisen vorzugsweise eine Dicke von 10 nm bis 10 µm auf.

40 Im folgenden werden unter Ladungstransportverbindungen alle Verbindungen verstanden, die in irgendeiner Art und Weise Ladungen (Löcher und/oder Elektronen) transportieren. Darunter fallen auch ausdrücklich diejenigen Verbindungen, die Bestandteile 45 der Emitter-Schicht sind, als photolumineszierende Materialien darstellen, wie z.B. Fluoreszenzfarbstoffe.

Bei dem erfindungsgemäßen schichtweisen Aufbau der EL-Anordnung werden die Bestandteile der einzelnen Schichten thermisch oder besonders bevorzugt mit aktinischer Strahlung (z.B. UV-Licht, sichtbares Licht, Elektronenstrahlen oder Röntgenstrahlen) ver-

5 netzt. Zunächst wird ein geeignetes Substrat beschichtet.

Als Substrate eignen sich z.B. leitfähig beschichtete Gläser und Folien, die mechanisch stabil sind. Das Substrat und die Elektroden sollten bei der Wellenlänge des emittierten Lichtes möglichst wenig absorbieren. In der Regel wird eine entsprechende Lösung,

10 die die Ladungstransportverbindungen neben weiteren, optionalen Bestandteilen wie Bindemitteln, Reaktivverdünnern, Vernetzern und thermischen oder Photo-Initiatoren, enthält, auf ein Substrat aufgeschleudert oder gerakelt, und nach eventueller Trocknung wird der entstandene Film thermisch oder, besonders bevorzugt,

15 mittels aktinischer Strahlung vernetzt. Vorteil letzterer Ausführungsform ist, daß das Substrat kaum thermisch belastet wird. In jedem Fall kann – je nach geplantem Aufbau – nach der Vernetzung sogleich die nächste Schicht aufgebracht werden. Aufgrund der Ausbildung eines unlöslichen polymeren Netzwerks in der

20 gerade behandelten Schicht kann eine Vermischung der frisch-aufgebrachten mit der bereits vernetzten Schicht nicht auftreten. Bei der strahlungsinduzierten Vernetzung können die Schicht oder Schichten durch bildmäßige Belichtung nach bekannten Methoden natürlich auch strukturiert werden, wobei nicht belichtete Stellen

25 durch Auswaschen entfernt werden können. Auf Vernetzung basierende, photostrukturierbare Systeme sind in der Technik bekannt (Druckplatten, Photoresiste).

Ebenfalls möglich ist die Kombination von vernetzten mit

30 unvernetzten Schichten, die auf bekannte Art erhalten werden, beispielsweise durch Aufdampfen oder Aufrakeln und gegebenenfalls anschließendes Fixieren.

Als ladungstransportierende Verbindungen in den Schichten können

35 erfindungsgemäß alle Verbindungen verwendet werden, die in irgendeiner Art und Weise Ladungen (Löcher und/oder Elektronen) transportieren. Darunter fallen, wie schon gesagt, auch ausdrücklich diejenigen Verbindungen, die Bestandteile der Emitter-Schicht sind, also photolumineszierende Materialien darstellen,

40 wie Fluoreszenzfarbstoffe. Besonders geeignet sind solche Verbindungen, die anionisch, kationisch oder vorzugsweise radikalisch polymerisierbare Gruppen tragen. Ebenfalls bevorzugt sind solche Ladungstransportverbindungen, welche zur Photocyclo-addition fähige Gruppen tragen.

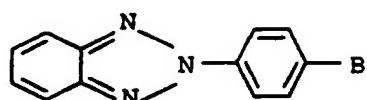
## 5

- Als Grundkörper der ladungstransportierenden Verbindungen können aufgeführt werden: tertiäre aromatische Amine, Oxadiazole, Thiadiazole, Benzoxazole, Benztriazol, Naphthalimide, Bisstyrene, Cumarine, Benzofurane, Dibenzanthrone, Phthalocyanine, kondensierte aromatische Systeme, wie Perylene, Pyrene oder Coronene oder Polyenverbindungen, welche vorzugsweise zusätzlich kationisch oder radikalisch polymerisierbare Gruppen oder zur Photocycloaddition fähige Gruppen tragen. Bevorzugt sind solche Verbindungen, die neben ladungstransportierenden auch fluoreszierende Eigenschaften aufweisen. Hervorzuheben sind darunter Verbindungen aus der Klasse der Perylene, Naphthalimide, Dibenzanthrone, Pyrene, Benztriazole, Oxadiazole, Bisstyrene, Benzoxazole, Cumarine oder Benzofurane sowie Violanthrone und Iso-vianthrone. Besonders bevorzugt sind darunter Verbindungen aus der Klasse der Perylene, Naphthalimide, Violanthrone und Iso-vianthrone. Derartige Verbindungen werden vorzugsweise in die Schichten 3, 4, 6 und 7, oder in Kombinationen derselben, eingebracht.
- 20 Als erfindungsgemäß lichtaussendende, d.h. fluoreszierende Verbindungen, die Licht von Wellenlänge zwischen 400 und 800 nm aussenden, kommen insbesondere fluoreszierende Verbindungen in Betracht, die anionisch, kationisch oder vorzugsweise radikalisch polymerisierbare Gruppen tragen. Ebenfalls eignen sich solche 25 fluoreszierenden Verbindungen, die sich thermisch oder durch Photocycloaddition vernetzen lassen. Die vernetzbaren fluoreszierenden Verbindungen können dabei als solche oder in Kombination mit anderen vernetzbaren Verbindungen eine oder mehrere Schichten der elektrolumineszierenden Anordnung bilden, bevorzugt ist dabei 30 die Schicht 5. Die Polymerisation (Vernetzung) kann mit oder ohne Zusatzstoffe wie Reaktiverdünnern, Vernetzern oder Bindemitteln ausgeführt werden.

Die Perylenverbindungen leiten sich dabei vorzugsweise von 35 3,4,9,10-Perylenkarbonsäuren oder Derivaten davon ab, die zusätzlich noch in der 1-,6-,7- oder 12-Stellung durch Chlor, Brom, C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkoxy oder Phenoxy substituiert sein können. Naphthalimidverbindungen tragen insbesondere am Imidstickstoff und in den Positionen 4 und 5 Substituenten und/oder vernetzbare Gruppen. Violanthron- und Isoviolantronverbindungen tragen die vernetzenden Gruppen vorzugsweise über Sauerstoff verknüpft in den 40 Positionen 16 und 17 oder 6 und 15.

Benztriazole entsprechen vorzugswis der allgemeinen Formel  
45

6

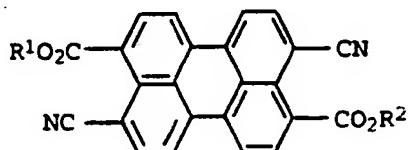


5 in der

- B eine über Sauerstoff oder Stickstoff gebundene vernetzbare Gruppe bedeutet und bei denen der Benz- und/oder Phenylrest noch durch Chlor, Brom, Alkyl oder Alkoxy oder vernetzbare 10 Gruppen substituiert sein können.

Einzelne fluoreszierende Verbindungen sind z.B.:

15



20

25

30

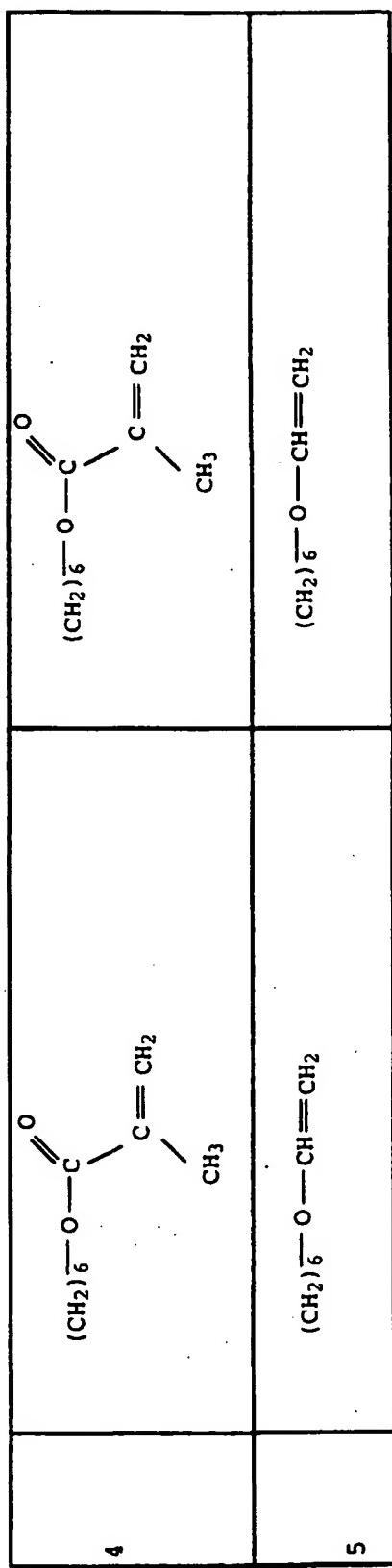
35

40

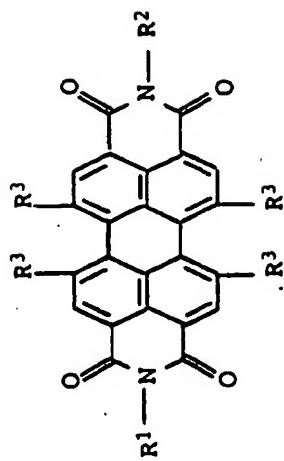
45

Verbindung	R1	R2
1	$(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_4\text{H}_9$
2	$(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2-\overset{\text{C}_4\text{H}_9}{\underset{\diagdown}{\text{CH}}}-\text{C}_2\text{H}_5$
3		$(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$

8

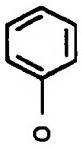


9

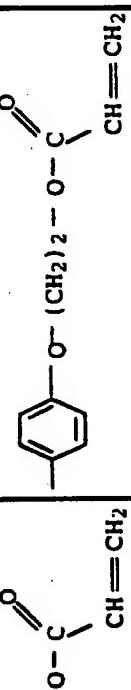
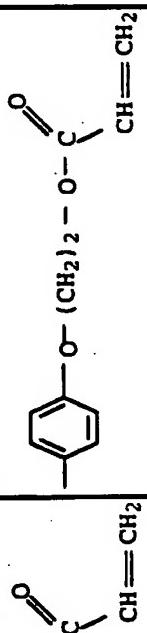
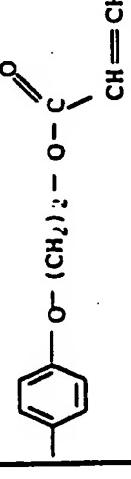


Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
6	$(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\overset{\text{C}_4\text{H}_9}{\text{C}}$ H	
7	$(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	H
8	$(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	C1

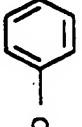
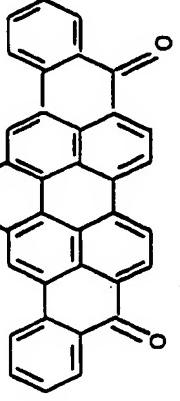
10

Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
9	$(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	
10	$(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	C1
11	$(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	
12		$(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	C1

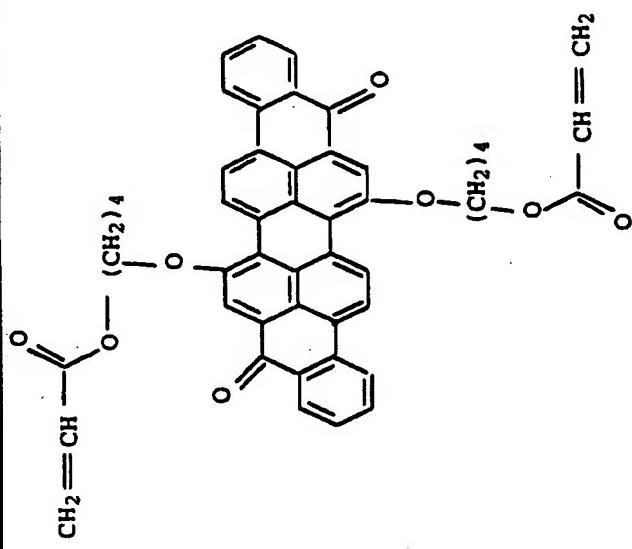
11

Ver-bindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
13	$(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$	$(\text{CH}_2)_2 - \text{O} - \text{CH} = \text{CH}_2$	
14			C1
15			
16		$(\text{CH}_2)_6 - \text{O} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$	

12

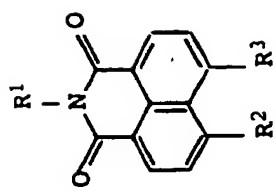
Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
17	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ $(\text{CH}_2)_7-\text{CH}-\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ $(\text{CH}_2)_7-\text{CH}-\text{CH}_2$	
18	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ $\text{CH}_2-\text{CH}-(\text{CH}_2)_7$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ $(\text{CH}_2)_7-\text{CH}-\text{CH}_2$	

13

V r-  
bindung

19

14



Verbindungsnummer	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$
20	$\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\backslash$ $\text{C}_2\text{H}_5$ $/$ $\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ $\diagup$ $\text{C}=\text{O}$	$\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ $\diagup$ $\text{C}=\text{O}$ $\diagdown$ $\text{CH}_3$ $\text{C}=\text{CH}_2$
21	$\text{CH}_2-\text{CH}-$ $\backslash$ $\text{C}_2\text{H}_5$ $/$ $\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ $\text{CH}=\text{CH}_2$

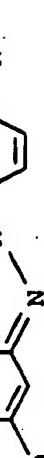
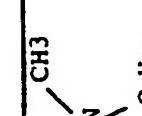
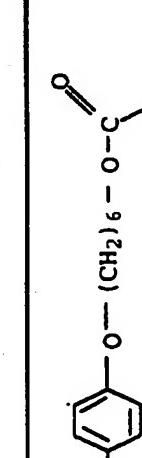
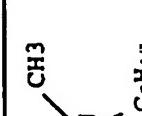
15

Verbindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
22	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	$-\text{O}-\text{(CH}_2)_7-\text{CH}-\text{CH}_2$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$
23	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH} \\   \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	H	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array}$
24		$(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \diagdown \end{array}$

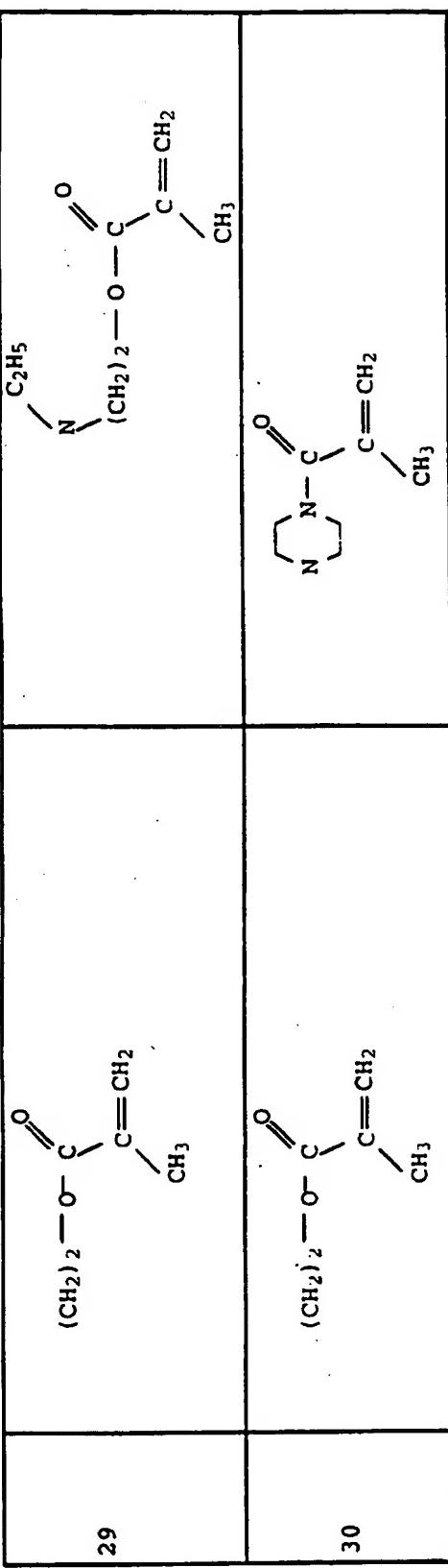
16

Ver- bindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
25	$(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	H	$\text{NH}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
26	$(\text{CH}_2)_6-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\diagup}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

17

V = r- bindung	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
27		
28		

18



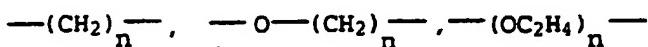
Radikalisch polymerisierbare Gruppen sind solche, bei denen die Polymerisation mit Radikalen gestartet wird. Beispiele derartiger Gruppen sind insbesondere Vinylverbindungen, darunter besonders  
 5 Vinylcarbonylverbindungen, wie Acrylate, Methacrylate, oder Maleinsäurederivate.

Unter kationisch polymerisierbaren Gruppen werden Gruppen verstanden, die mit Protonensäuren oder Lewis-Säuren unter Bildung  
 10 von Polymeren reagieren. Beispiele für derartige Verbindungen sind Vinylether und Epoxide.

Anionisch polymerisierbare Verbindungen sind z.B. Cyanacrylate, Methacrylate oder Styrol.

**15** Die radikalisch, anionisch oder kationisch vernetzbaren oder die zur Photocycloaddition befähigten Gruppen sind bevorzugt über Spacer an die fluoreszierenden Verbindungen gebunden.

**20** Bevorzugte Spacer sind Gruppen der Formeln

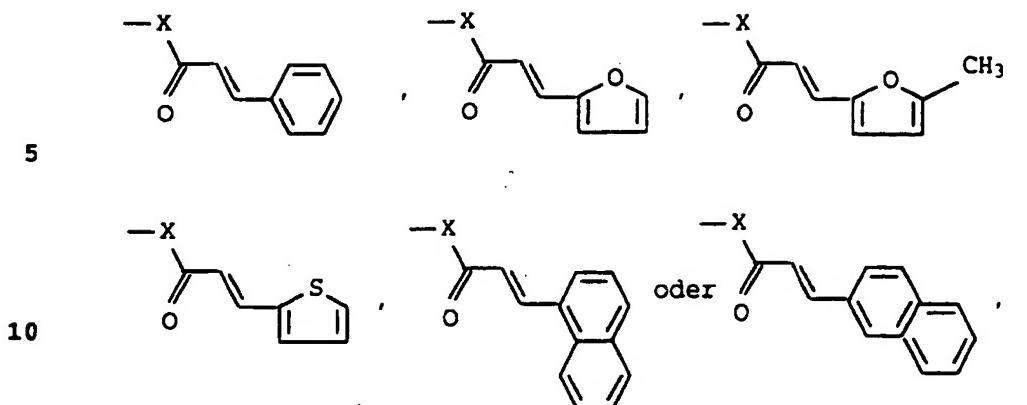


**30** wobei n eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet.

An eine fluoreszierende Verbindung können natürlich eine oder mehrere anionisch, kationisch oder vorzugsweise radikalisch polymerisierbare Gruppen gebunden sein. Die Verwendung von mehr als  
 35 einer anionisch, kationisch oder radikalisch polymerisierbaren Gruppe ist bevorzugt, da eine Netzwerk-Bildung dabei leichter gelingt.

Zur Photocycloaddition fähige Seitengruppen sind ebenfalls bevorzugt als Substituenten für die erfundungsgemäßen fluoreszierenden Verbindungen. Beispiele derartiger Seitengruppen sind:

20



wobei X O oder NR ist und die Reste noch weiter, beispielsweise  
 15 durch Methyl oder Methoxy substituiert sein können und R Wasser-  
 stoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, be-  
 deutet.

Anstelle einheitlicher zur Vernetzung führender Substituenten  
 20 können auch Kombinationen der verschiedenen vernetzbaren Sub-  
 stituenten an einem fluoreszierenden Molekül verwendet werden.  
 So kann z.B. an einem fluoreszierendem Molekül eine radikalisch  
 vernetzbare Gruppe, wie ein Acrylsäureester, neben einer zur  
 Photocycloaddition fähigen Gruppe, z.B. einem Zimtsäurederivat  
 25 vorliegen.

Neben den fluoreszierenden Verbindungen können die Lösungen zur  
 Herstellung der erfindungsgemäßen Schichten, wie bereits gesagt,  
 beispielsweise noch (thermische und photochemische) Initiatoren,  
 30 Bindemittel, Reaktivverdünner, Vernetzer und Verlaufshilfsmittel  
 enthalten, die dem Fachmann aus der Lacktechnik bekannt sind.

Vorzugsweise enthalten die Schichten der elektroluminizierenden  
 Anordnung neben der ladungstransportierenden und fluoreszierenden  
 35 Verbindung zusätzlich mindestens ein vernetzbares polymeres Bin-  
 demittel und/oder mindestens eine vernetzbare niedermolekulare  
 Verbindung.

Für den Fall, daß die fluoreszierenden Verbindungen keine  
 40 vernetzbaren Gruppen haben, d.h., wenn sie nicht an der Netzwerk-  
 Bildung teilnehmen, müssen die genannten Zusätze die Bildung des  
 unlöslichen Netzwerks übernehmen, in dem die fluoreszierenden  
 Verbindungen dann fixiert sind. Als Bindemittel werden dann  
 zweckmäßigerweise noch lösliche Polymere verwendet, die vernetz-  
 45 bare Seitengruppen tragen, wie sie bereits oben aufgeführt sind,  
 also Acrylate, Methacrylate oder Maleinsäurederivate, Vinylether  
 oder Epoxide oder zur Photocycloaddition fähige Gruppen. Ein

## 21

Beispiel für ein Polymer mit zur Photocycloaddition fähigen Seitengruppen ist Poly-[zimtsäurevinylester].

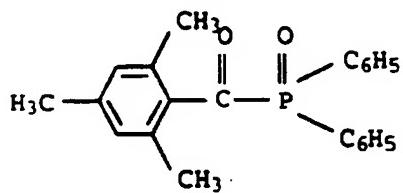
Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schichten werden zweckmäßig-  
5 gerweise die fluoreszierenden Verbindungen gegebenenfalls zusam-  
men mit einem kationisch oder radikalisch wirkenden Initiator,  
Bindemittel und Reaktivverdünner in einem Lösungsmittel, in dem  
sie gut löslich sind, gelöst und mittels einer Rakel oder einer  
Schleuder auf das bereits mit einer Elektrode beschichtete Sub-  
10 strat aufgebracht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels, was  
ggf. durch leichtes Erwärmen beschleunigt werden kann, wird der  
resultierende Film mittels aktinischer Strahlung oder durch Er-  
wärmung vernetzt. Die entsprechenden Verfahren (z.B. UV-Härtung,  
Elektronenstrahlhärtung) sind aus der Lacktechnologie bekannt und  
15 bieten demgegenüber keine Besonderheiten, üblicherweise werden  
bei UV Wellenlängen von 200 bis 450 nm und bei Elektronenstrahlen  
Energien von 0,3 bis 1 MeV verwendet. Bei der durch Strahlung  
bewirkten Vernetzung lassen sich die Schichten direkt struktu-  
rieren, was z.B. für die Display-Herstellung wichtig ist. Dies  
20 geschieht in der Regel analog zu den aus der Resist-Technologie  
bekannten Verfahren.

Die erhaltene, vernetzte Schicht ist thermisch stabil, unlöslich  
und mechanisch belastbar. Je nach gewünschter Ausführung können  
25 analog weitere Schichten oder sofort die zweite Elektrode, z.B.  
durch Aufdampfen, aufgebracht werden. Derartige EL-Anordnungen  
zeichnen sich durch eine besonders gute thermische Belastbarkeit  
aus.

## 30 Beispiel

4 g Vinylcarbazol wurden zusammen mit 0,1 g der Verbindung der  
Formel

35



40

1,5 g Polyvinylcarbazol und 1,5 g Trimethylolpropantriacylat in  
200 ml Methoxypropanol gelöst. Diese Lösung wurde mittels eines  
Spin-Coaters auf eine mit leitfähigem ITO (Indium-Zinn-Oxid) be-  
schichtete Glasscheibe aufgeschleudert. Diese Scheibe wurde an-  
45 schließend auf einer Heizplatte für 3 min auf 90°C erwärmt. Die  
Schichtdicke nach Trocknung betrug 240 nm.

22

Die erhaltene Schicht wurde anschließend 10 min mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HBO) b strahlt. Dadurch trat Vernetzung ein. Die Schicht war danach in Methoxypropanol unlöslich.

5 Anschließend wurde auf diese Schicht eine Emitter-Schicht aufgebracht. Dazu wurde eine Lösung von 0,01 g der Verbindung 19 und 0,99 g Poly-[zimtsäurevinylester] in 30 ml Toluol aufgeschleudert, getrocknet und durch Bestrahlung mit einer HBO-Lampe vernetzt. Die Schichtdicke betrug 190 nm.

10

Anschließend wurden die Schichten für eine Stunde bei 100°C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Als Top-Elektrode wurde eine Aluminiumelektrode verwendet. Das  
15 Aluminium wurde in üblicher Weise aufgedampft, die Schichtdicke betrug 30 nm.

Die solcherart hergestellte elektrolumineszierende Anordnung leuchtete bei Anlegen einer Spannung von 91 V orange-rot.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Elektrolumineszierende Anordnung, enthaltend eine oder  
5 mehrere organische Schichten, von denen mindestens eine durch thermische oder strahlungsinduzierte Vernetzung erhalten wird und die pro Schicht mindestens eine ladungstransportierende Verbindung, welche vernetzbare Gruppen tragen kann, enthält, dadurch gekennzeichnet, daß eine der Schichten ganz oder  
10 teilweise aus einer vernetzbaren fluoreszierenden Verbindung aufgebaut wird und daß die Verbindung Fluoreszenzlicht im Wellenlängenbereich von 400 bis 800 nm abstrahlt.
2. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten eine Dicke zwischen 10 nm und  
15 10 µm aufweisen.
3. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die fluoreszierende Verbindung aus der  
20 Klasse der Perylene, Naphthalimide, Dibenzanthrone, Pyrene, Benztriazole, Oxadiazole, Bisstyrole, Benzoxazole, Cumarine, Violanthrone, Isoviolanthrone oder Benzofurane stammt.
4. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, enthaltend  
25 zusätzlich mindestens ein vernetzbares polymeres Bindemittel und/oder mindestens eine vernetzbare niedermolekulare Verbindung, wobei entweder die niedermolekulare Verbindung oder die ladungstransportierende Verbindung eine fluoreszierende Verbindung ist.  
30
5. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vernetzbaren Verbindungen radikalisch, anionisch oder kationisch vernetzbare oder zur Photocycloaddition fähige Gruppen enthalten.  
35
6. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die radikalisch, anionisch oder kationisch vernetzbaren oder die zur Photocycloaddition befähigten Gruppen über Spacer an die fluoreszierenden Verbindungen gebunden sind.  
40

24

7. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Spacer Gruppen der Formeln

5         $—(CH_2)_n—$ ,  $—O—(CH_2)_n—$ ,  $—(OC_2H_4)_n—$

10



wobei n eine Zahl von 1 bis 12 bedeutet,

verwendet werden.

15

8. Elektrolumineszierende Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten durch Vernetzung mit UV-Strahlung erhalten werden.

20

9. Elektrolumineszierende Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder mehrere Schichten durch Vernetzung mit Elektronenstrahlen erhalten werden.

25

10. Elektrolumineszierende Anordnung nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als fluoreszierende Verbindung eine Verbindung mit radikalisch polymerisierbaren Gruppen verwendet wird.

30

11. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die fluoreszierende Verbindung als radikalisch polymerisierbare Gruppen gegebenenfalls substituierte Vinylreste trägt.

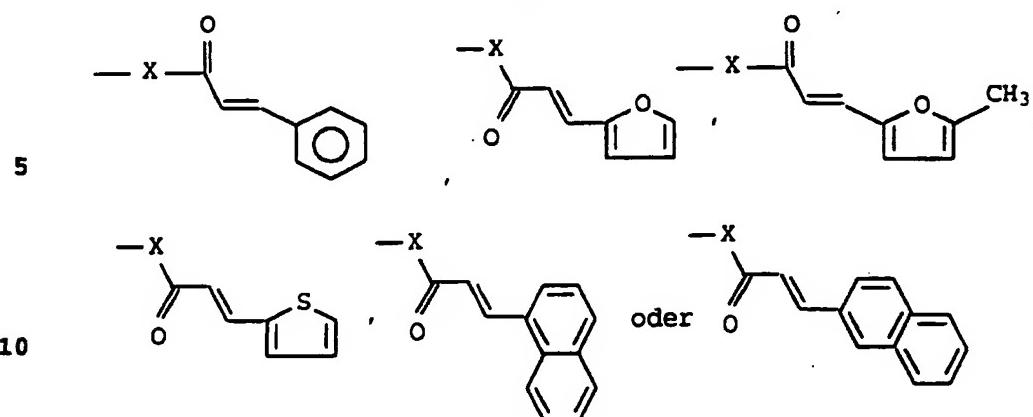
35

12. Elektrolumineszierende Anordnung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Photocycloaddition fähigen Gruppen sich von folgenden Struktureinheiten

40

45

25



ableiten,

15

wobei X O oder NR ist, und R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl bedeutet.

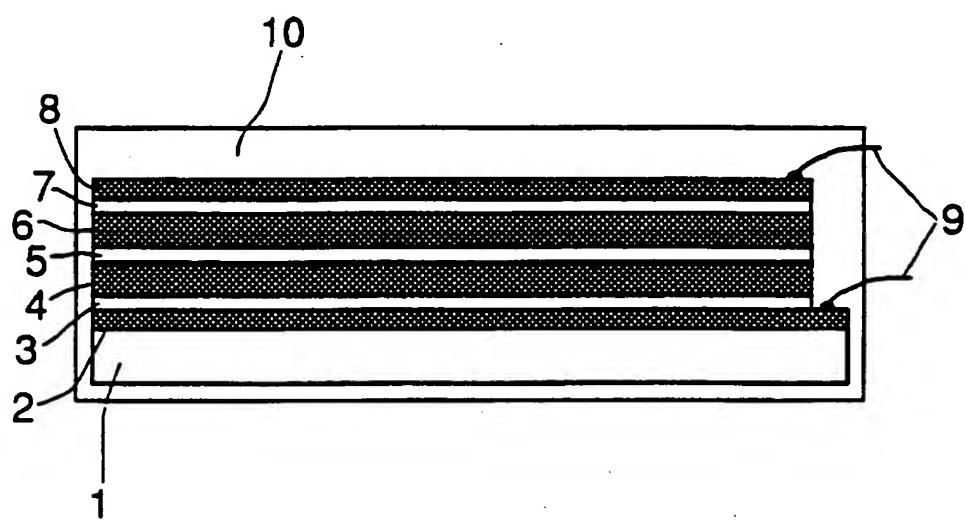
13. Verfahren zur Herstellung einer elektrolumineszierenden An-  
ordnung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man  
beim Aufbau der verschiedenen organischen Schichten minde-  
stens eine Schicht, welche gewünschtenfalls auch die fluores-  
zierende Verbindung enthält, durch Auftragung einer Monomer-  
lösung erhält, anschließend das Lösungsmittel entfernt und  
25 die Schicht dann thermisch oder strahlungsinduziert vernetzt.

30

35

40

45



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/00113

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H05B33/14 H05B33/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H05B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	EP,A,0 637 899 (BASF) 8 February 1995 see the whole document -----	1-12
A	WO,A,88 04467 (APPELBERG) 16 June 1988 see claims 1-40 -----	1,2,8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  16 April 1996	Date of mailing of the international search report  07.05.96
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentam 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer  Drouot, M-C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International Application No

**PCT/EP 96/00113**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-637899	08-02-95	DE-A-	4325885	09-02-95
		CN-A-	1103230	31-05-95
		JP-A-	7114987	02-05-95
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-8804467	16-06-88	AU-B-	598629	28-06-90
		AU-B-	1085088	30-06-88
		EP-A-	0301039	01-02-89
		US-A-	5019748	28-05-91
-----	-----	-----	-----	-----

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/00113

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 H05B33/14 H05B33/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräfisoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 6 H05B

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräfisoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X, P	EP,A,0 637 899 (BASF) 8.Februar 1995 siehe das ganze Dokument ---	1-12
A	WO,A,88 04467 (APPELBERG) 16.Juni 1988 siehe Ansprüche 1-40 -----	1,2,8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aufgeführt)
- \*'O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'V" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

16.April 1996

07.05.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Drouot, M-C

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP 96/00113**

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-637899	08-02-95	DE-A-	4325885	09-02-95
		CN-A-	1103230	31-05-95
		JP-A-	7114987	02-05-95
-----	-----	-----	-----	-----
WO-A-8804467	16-06-88	AU-B-	598629	28-06-90
		AU-B-	1085088	30-06-88
		EP-A-	0301039	01-02-89
		US-A-	5019748	28-05-91
-----	-----	-----	-----	-----